

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 01-156597

(43)Date of publication of application : 20.06.1989

---

(51)Int.Cl.

D21H 1/34

D21H 1/22

---

(21)Application number : 62-310483

(71)Applicant : NIPPON SYNTHETIC  
CHEM IND CO LTD:THE

(22)Date of filing : 08.12.1987

(72)Inventor : TSUTSUMI SHUJI  
SAEKI MASARU

---

### (54) AGENT FOR PROCESSING PAPER

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a paper-coating agent comprising an aqueous solution containing an acetoacetate ester group-containing PVA-based resin and a zirconium salt, having a remarkably long port life and giving a paper having high rigidity.

CONSTITUTION: This processing agent comprises an aqueous solution which contains a PVA-based resin containing acetoacetate groups preferably in an amount of 0.5-10 mol.%, and a zirconium salt (preferably zirconium chloride, zirconium acetate, zirconium nitrate or zirconium sulfate). The zirconium salt is preferably used in an amount of 0.2-10 pts.wt. per 100 pts.wt. of the PVA- based resin.

---

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平1-156597

⑪ Int. Cl.

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成1年(1989)6月20日

D 21 H 1/34  
1/22

F-7003-4L  
B-7003-4L

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑭ 発明の名称 紙加工剤

⑮ 特 願 昭62-310483

⑯ 出 願 昭62(1987)12月8日

⑰ 発 明 者 堤 修 司 滋賀県草津市野村町759-11  
⑱ 発 明 者 佐 伯 大 大阪府堺市茶山台3丁27-6  
⑲ 出 願 人 日本合成化学工業株式 大阪府大阪市北区野崎町9番6号  
会社

明 細 書

1. 発明の名称

紙加工剤

2. 特許請求の範囲

1. アセト酢酸エステル基を含有するポリビニルアルコール系樹脂とジルコニウム塩を含む水溶液からなる紙加工剤。
2. ジルコニウム塩が塩化ジルコニウム、酢酸ジルコニウム、硝酸ジルコニウム、硫酸ジルコニウムの少なくとも1種である特許請求の範囲第1項記載の紙加工剤。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は紙物性、特に剛度(こわさ)の向上した紙を得ることを目的とする紙加工剤に関するものである。

[従来の技術]

近時の技術革新及び省資源、省エネルギー時代の到来

に伴い、パルプの使用量をできるだけ小量化する、いわゆる紙の薄葉紙化が注目されている。しかしかかる薄葉紙では紙の腰が弱くなり、実用上様々な影響があることからその剛性を高め、腰のある紙とすべく何らかの処理が必要とされている。そこで、従来、ポリビニルアルコール(以後PVAと略記する)などの水溶性高分子や、これに架橋剤を併用したものを紙に塗布する方法等が行われてきた。しかし、PVAについては耐水性が乏しいという欠点があり、最近では、耐水性を改善するためにアセト酢酸エステル基を含有するPVA(以後、AA化PVAと略す)系樹脂が検討されている。これに併用される架橋剤の1つとして、Al, Fe, Cu, Si, Ti等のような種々の金属及び金属化合物等が検討されており、特に、本発明に関連する金属化合物としては、感熱記録紙用に、ジルコニウムアルコキシド、炭酸ジルコニウムアンモニウムが提案されている(特開昭59-106995号公報)。

[発明が解決しようとする問題点]

しかし、従来検討されてきたAA化PVA系樹脂と金属又は金属化合物を併用した塗液は、特にポットライ

フが非常に短くなり、ポットライフと得られた紙の剛度の両方を同時に満足させられないという問題点があった。

又、本発明に関連して、特開昭59-106995号公報中で提案されているジルコニウムアルコキシドや炭酸ジルコニウムアンモニウムをAA化PVA系樹脂と併用した場合、本発明者の検討では、ジルコニウムアルコキシド、炭酸ジルコニウムアンモニウムともに架橋がおこりにくく、ポットライフについては問題はないが、剛度の点で他の金属塩の場合ほどの改善もみられなかった。【問題点を解決するための手段】

本発明者らは、上記の如き問題点を解決するため鋭意研究を重ねた結果、アセト酢酸エステル基を含有するポリビニルアルコール系樹脂とジルコニウム塩を含む水溶液からなる紙加工剤が、上記目的を達成できることを見出し、本発明を完成するに至った。

本発明の特徴点は、上述した如くAA化PVA系樹脂と併用する架橋剤としてジルコニウム塩を用いる点にある。この結果、ポットライフ、及び剛度を同時に満足させることが可能となった。

本発明で使用するAA化PVAは、代表的にはPVA

必ずしもこれに限定されるものではない。

PVAの平均ケン化度は70～100モル%、好ましくは85～99モル%、平均重合度は300～3,000、好ましくは500～2,000の範囲から選ぶのが有利である。

上記PVAにAA基を含有させる方法としては、任意の方法が実施出来るが、好適には該PVAにジケテンを付加反応させるか、アセト酢酸エステルでエステル交換反応する方法が挙げられる。AA基の含有量は、前記PVAに対し、0.05モル%以上で水溶性を有する範囲内の最大限まで可能であるが、通常0.1～10モル%、なかんずく0.5～10モル%の範囲から選ばれることが多い。AA基の含有量があまり少ないと本発明の効果は得難く、逆に必要以上に多くても使用量の割には期待される効果を得ることができない。

次に併用するジルコニウム塩としては、塩化物、硝酸塩、硫酸塩、酢酸塩が効果を有する。ここでいう塩化ジルコニウムとは、二塩化物、三塩化物、四塩化物のみならず酸塩化ジルコニウムまでも包含するものであり、同様に他の硝酸ジルコニウム、硫酸ジルコニウム、酢酸

にジケテン等を反応させてPVAにアセト酢酸エステル基(以後AA基と略記する)を導入して得られるものである。

該PVAとは、ポリ酢酸ビニルの部分ケン化物あるいは完全ケン化物のみならず、ビニルエステルとそれと共重合しうる単量体、例えばエチレン、プロピレン、イソブチレン、 $\alpha$ -オクテン、 $\alpha$ -ドデセン、 $\alpha$ -オクタデセン等のオレフィン類、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、無水マレイン酸、イタコン酸等の不飽和酸類あるいはその塩あるいはモノ又はジアルキルエステル等、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のニトリル類、アクリルアミド、メタクリルアミド等のアミド類、エチレンスルホン酸、アリルスルホン酸、メタアリルスルホン酸等のオレフィンスルホン酸あるいはその塩、アルキルビニルエーテル類、N-アクリルアミドメチルトリメチルアンモニウムクロライド、アリルトリメチルアンモニウムクロライド、ジメチルジアルキルアンモニウムクロライド等のカチオン基を有する化合物、ビニルケトン、N-ビニルピロリドン、塩化ビニル、塩化ビニリデン等との共重合体ケン化物が挙げられるが、

ジルコニウムもそれぞれ硝酸ジルコニル、硫酸ジルコニル、酢酸ジルコニルまでも包含するものである。これらは、単独又は併用して使用可能である。

かかるジルコニウム塩はAA化PVA系樹脂100重量部に対して0.2～10重量部程度使用するのが有利である。0.2重量部以下では剛度付与効果が充分でなく、又、10重量部以上使用するとポットライフが短くなるという問題点が生じ、剛度付与に関しても使用量の割にはそれほど効果が増大しないので経済的に不利となる。

本願の紙加工剤においては系のPHも重要なポイントであり、PHが9以上になるとAA基が分解をおこす恐れがあるため、PHについては9以下が望ましい。通常はジルコニウム塩の添加量によってコントロール可能であるが、PH9以上となる恐れのある時は適宜バッファーを用いてPH9以下に調整する必要がある。

塗工液の調整については特に制限はなく、要するに水とAA化PVA系樹脂とジルコニウム塩を混合すればよい。濃度は目的に応じて適宜調節すれば良いが、特に好ましい濃度は、塗工性等を考慮すると1～20重量%、

より好ましくは3～8重量%が良く、着量は0.1～5 g/m<sup>2</sup>、好ましくは0.5～3 g/m<sup>2</sup>が適当である。

本発明の加工剤には更に必要に応じて消泡剤、離型剤、界面活性剤、防腐剤、防虫剤、防錆剤、増粘剤等の公知の添加剤を添加することもでき、又本発明の特徴を損なわない範囲でならば他の樹脂、例えば従来の公知のPVA、澱粉、カルボキシメチルセルロース、アクリル系ラテックス、SBRラテックス等も混合することができる。

本発明の加工剤を塗被する紙としては特に制限はないが、例えばマニラボール、白ボール、ライナー等の板紙、一般上質紙、グラビア用紙等の印刷用紙、インクジェット紙等各種記録紙などが好適に用いられる。

かかる紙に前記加工剤を塗被するにあたっては、サイズプレスコート、ロールコーター法、エヤードクター法、ブレードコーター法等公知の任意の方法が採用される。勿論これらの方法に限らず、パルプ分散液中に本願を構成する成分を溶解して抄紙するいわゆる内部サイズ法、あるいは更に粉末状、繊維状の本願構成成分を紙中に混入させる等、任意の方法によって加工剤を紙に適用する。

又、塗工液のポットライフの測定法は、塗工液を30℃の恒温水層にいれゲル化時間を測定した。

実施例2～4、対照例1～3

第1表に示す金属塩を用いて、実施例1の方法に準じて実験を行った。結果をあわせて第1表に示す。

〔作用〕

本願のアセト酢酸エステル基を含有するポリビニルアルコール系樹脂とジルコニウム塩を含む水溶液からなる紙加工剤は、ポットライフが著しく向上し、且つ、剛度の高い紙を与えるという長所を有する。

〔実施例〕

以下、実例をあげて本発明を更に具体的に説明する。  
実施例1

重合度1100、アセト酢酸エステル化度5モル%、ケン化度98モル%のアセト酢酸エステル化ポリビニルアルコール100重量部とジルコゾールZC（酸塩化ジルコニウム系：第一種元素化学工業(株)社製）5重量部とを含む6重量%水溶液（PH5.3）秤量60 g/m<sup>2</sup>の上質紙に、塗布量2 g/m<sup>2</sup>（固形分換算）となるように、塗工速度90 m/min、塗工圧11 kg/cm<sup>2</sup>の条件下にサイズプレスコートを行った。この後、110℃で2分間乾燥し、スーパーキャレンジャー処理（40 kg/cm<sup>2</sup>、2回、80℃）を行った。得られた紙の剛度はクラークこわさ試験器により測定（TAPPI標準法T-451に準ずる）を行い、結果を第1表に示した。

第 1 表

		P V A 組 成			金 属 塩		塗 工 液		処理後の 紙の剛度 ( $\text{cm}^2$ )
		重 合 度	ケン化度 (モル%)	アセト酢酸 エステル化度 (モル%)	種 類	量 (重量部)	P H	ゲル化時間 〔ポットライフ〕 (h r)	
実 施 例	1	1100	98	5	ジルコゾールZC	5	5.3	24以上	58
	2	1100	88	2	ジルコゾールZN	8	4.7	24以上	55
	3	1100	93	8	ジルコゾールZA	5	6.1	24以上	52
	4	1100	98	5	ジルコゾールZS	2	5.5	24以上	56
対 照 例	1	1100	98	5	—	—	6.5	24以上	41
	2	1100	98	5	塩化チタン( $\text{TiCl}_4$ )	5	6.1	2	54
	3	1100	98	5	塩化クロム( $\text{CrCl}_3$ )	5	4.7	1以内	57

○金属塩の量はAA化PVA100重量部に対する重量部表示。

○金属塩

第一精元素化学工業(株)社製

ジルコゾールZC：酸塩化ジルコニウム系

ジルコゾールZN：硝酸ジルコニル系

ジルコゾールZA：酢酸ジルコニル系

ジルコゾールZS：硫酸ジルコニル系

○PHは1/10規定水酸化ナトリウム水溶液で調節した。

#### [ 効 果 ]

前記の如く本発明のアセト酢酸エステル基を含有する  
ポリビニルアルコール系樹脂とジルコニウム塩を含む水  
溶液からなる紙加工剤は、ポットライフが著しく向上し、  
且つ、剛度の高い紙を与えるので、産業上極めて有用で  
ある。

特許出願人 日本合成化学工業株式会社